

PAT-NO: JP02000285751A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2000285751 A

TITLE: MANUFACTURE OF CROSSLINKING POLYMER SOLID ELECTROLYTE

PUBN-DATE: October 13, 2000

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
HIRAHARA, KAZUHIRO	N/A
NAKANISHI, NOBORU	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SHIN ETSU CHEM CO LTD	N/A

APPL-NO: JP2000014708

APPL-DATE: January 24, 2000

PRIORITY-DATA: 11021406 (January 29, 1999)

INT-CL (IPC): H01B013/00, C08F002/44 , C08F290/12 , C08F299/00 , C08J003/24
, C08L055/00 , H01G009/028 , H01M006/18 , H01M010/40
, H01B001/06

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a solid electrolyte which generates no vapor pressure, even at high temperature and having high ion conductivity and high film strength by adding a reactive polyalkylene oxide and a lithium inorganic salt to a self-crosslinkable block-graft copolymer formed of a block A of repeat unit, a block B and/or a block C to perform the crosslinking reaction.

SOLUTION: A self-crosslinkable block-graft copolymer formed of a block A of formula I, a block B of formula II and/or a block C of formula III is used. Preferably, a reactive polyalkylene oxide of formula IV is crosslinked with a copolymer having a constitution ratio of the block A having a polymerization degree of 10 or higher to the block B having a polymerization degree of 300 or higher of 1:30-30:1. In the formulae, R1 represents H, methyl or ethyl; R2 represents H or methyl; R3 represents an alkyl, aryl or the like; R4 and R5 each represents H, methyl or ethyl; R6 and R7 each represents H or methyl; R8 represents H₂C=CHCO-, vinyl or the like; and (y) is 2 or 3.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

DERWENT-ACC-NO: 2001-053743

DERWENT-WEEK: 200118

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Production of crosslinking macromolecular solid electrolyte for primary or secondary battery involves applying a crosslinking reaction between a self-crosslinking block-graft copolymer and a reactive polyalkylene oxide

PATENT-ASSIGNEE: SHINETSU CHEM IND CO LTD[SHIE]

PRIORITY-DATA: 1999JP-0021406 (January 29, 1999)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 2000285751 A	October 13, 2000	N/A	010	H01B 013/00

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP2000285751A	N/A	2000JP-0014708	January 24, 2000

INT-CL (IPC): C08F002/44, C08F290/12, C08F299/00, C08J003/24, C08L055/00, H01B001/06, H01B013/00, H01G009/028, H01M006/18, H01M010/40

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2000285751A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - A reactive polyalkylene oxide and a lithium-based inorganic salt are added to a self-crosslinking block-graft copolymer. A crosslinking reaction is applied to the self-crosslinking block-graft copolymer and the reactive polyalkylene oxide.

DETAILED DESCRIPTION - The reactive polyalkylene oxide of formula (IV) is new. The self-crosslinking block-graft copolymer consists of a block chain A consisting of a repeating unit of formula (I), and a block chain B consisting of a repeating unit of formula (II) and/or a block chain C consisting of a repeating unit of formula (III).

R1 = H, methyl, or ethyl;

R2 = H, or methyl;

R3 = alkyl, aryl, acyl, silyl, or cyanoalkyl;

n = integer of 1-100;

graft chain of formula (V) has number-average molecular weight of 45-4,400;

R4, R5 = H, methyl, or ethyl;

y = 2 or 3;

total of k and m = 200 or greater;

constitutive ratio of k to m = 95:5-50:50;

in formula (III), its arrangement system is of random, or alternate;

R6, R7 = H, or methyl;

R8 = H₂C=CHCO-, H₂C=C(CH₃)CO-, vinyl, allyl, epoxide, 25C or less-alkyl, phenyl, or substituted phenyl;

R9 ethylene oxide, or tetramethylene oxide;

e, f = integer of 0-25; not simultaneously 0, when one = 0, other = integer of 1 or greater;

X = -PhC(CH₃)₂PhO-, or single bond;

Ph = phenylene.

USE - The method produces the crosslinking macromolecular solid electrolyte used in a primary or a secondary battery, particularly, the high-temperature operating secondary battery used in an electric car, or for night power storage.

ADVANTAGE - The crosslinking macromolecular electrolyte has superior film strength, high ion conductivity, and good moldability to a film.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: PRODUCE CROSSLINK MACROMOLECULAR SOLID ELECTROLYTIC
PRIMARY

SECONDARY BATTERY APPLY CROSSLINK REACT SELF CROSSLINK BLOCK
GRAFT
COPOLYMER REACT OXIDE

DERWENT-CLASS: A13 A85 L03 X12 X16

CPI-CODES: A04-B; A04-C01; A04-F; A05-H01; A10-C03; A12-E06A; L03-E01C;

EPI-CODES: X12-D01C; X12-D07; X16-A02; X16-B01F;

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:
Polymer Index [1.1]

018 ; D11 D10 D50 D82 D83 ; P0975*R P0964 F34 D01 D10 ; A999 A157*R
; A999 A782 ; M9999 M2017 ; M9999 M2153*R ; M9999 M2186 ; M9999
M2813 ; M9999 M2175 ; M9999 M2200

Polymer Index [2.1]

018 ; G0102*R G0022 D01 D12 D10 D18 D51 D53 D19 D31 D76 D58 D88
D89 D90 D02 ; G0840*R G0817 D01 D02 D18 D51 D54 D11 D10 D19 D31
D76 D58 D92 D93 ; G0237 G0102 G0022 D01 D12 D10 D18 D51 D53 D11
D19 D31 D76 D58 D18*R D95 D63 F12 F34 F87 H0204 ; M9999 M2073 ;
L9999 L2391 ; L9999 L2073 ; H0033 H0011 ; H0044*R H0011 ; H0088
H0011 ; P1741

Polymer Index [2.2]

018 ; B9999 B4999 B4988 B4977 B4740

Polymer Index [2.3]

018 ; ND01 ; Q9999 Q7341 Q7330

Polymer Index [2.4]

018 ; A999 A157*R

Polymer Index [3.1]

018 ; D11 D10 D50 D82 D83 ; H0191 ; P0975*R P0964 F34 D01 D10 ;
M9999 M2153*R ; M9999 M2200 ; M9999 M2813 ; M9999 M2186 ; M9999
M2777

Polymer Index [3.2]

018 ; Si 4A ; H0157

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C2001-015470

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N2001-041359

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-285751

(P2000-285751A)

(43) 公開日 平成12年10月13日 (2000. 10. 13)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
H 0 1 B 13/00		H 0 1 B 13/00	Z
C 0 8 F 2/44		C 0 8 F 2/44	A
290/12		290/12	
299/00		299/00	
C 0 8 J 3/24	C E R	C 0 8 J 3/24	C E R
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 10 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-14708(P2000-14708)

(22) 出願日 平成12年1月24日 (2000. 1. 24)

(31) 優先権主張番号 特願平11-21406

(32) 優先日 平成11年1月29日 (1999. 1. 29)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72) 発明者 平原 和弘

茨城県鹿島郡神栖町大字東和田1番地 信

越化学工業株式会社塩ビ技術研究所内

(72) 発明者 中西 暢

茨城県鹿島郡神栖町大字東和田1番地 信

越化学工業株式会社塩ビ技術研究所内

(74) 代理人 100079304

弁理士 小島 隆司 (外1名)

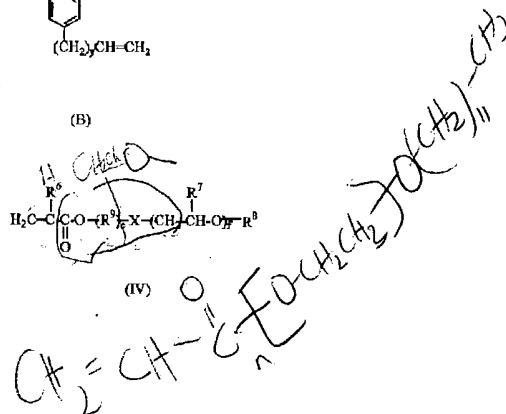
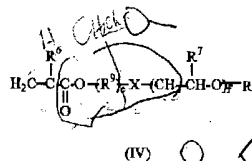
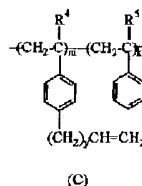
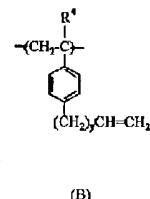
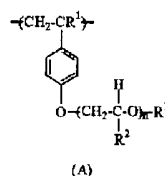
(54) 【発明の名称】 架橋型高分子固体電解質の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高分子系の固体電解質において、優れたフィルム強度と高いイオン伝導性及びフィルムへの成形・加工性を有する、高温作動型の大型二次電池に最適な架橋型高分子固体電解質の製造方法を提供する。

【解決手段】 下記繰り返し単位からなるブロック鎖Aと、下記繰り返し単位からなるブロック鎖B及び／又は下記繰り返し単位からなるブロック鎖Cから構成される自己架橋型ブロックグラフト共重合体に、一般式IVの反応性ポリアルキレンオキサイドとリチウム系無機塩を添加し、上記自己架橋型ブロックグラフト共重合体及び上記反応性ポリアルキレンオキサイドを架橋反応させた架橋型高分子固体電解質の製造方法。

【化1】

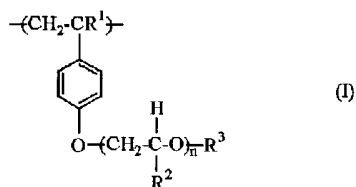


1

【特許請求の範囲】

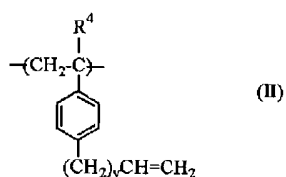
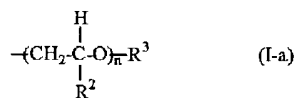
【請求項1】 一般式Iで表わされる繰り返し単位からなるブロック鎖Aと、一般式IIで表わされる繰り返し単位からなるブロック鎖B及び／又は一般式IIIで表わされる繰り返し単位からなるブロック鎖Cから構成される自己架橋型ブロックグラフト共重合体に、一般式IVで表わされる反応性ポリアルキレンオキサイドとリチウム系無機塩を添加し、上記自己架橋型ブロックグラフト共重合体及び上記反応性ポリアルキレンオキサイドを架橋反応させることを特徴とする架橋型高分子固体電解質の製造方法。

【化1】



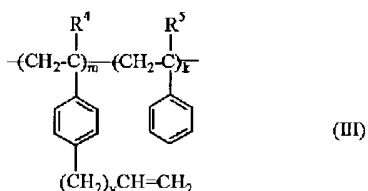
(ここに、R¹は水素原子、メチル基又はエチル基、R²は水素原子又はメチル基、R³はアルキル基、アリール基、アシル基、シリル基又はシアノアルキル基、nは1～100の整数である。また、式中下記I-aで表わされるグラフト鎖の数平均分子量は45～4,400である。)

【化2】



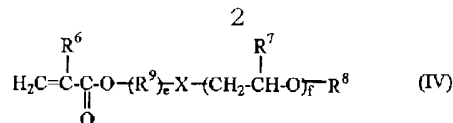
(ここに、R⁴は水素原子、メチル基又はエチル基、yは2又は3である。)

【化3】



(ここに、R⁴及びR⁵は水素原子、メチル基又はエチル基、yは2又は3である。kとmの総計は200以上で、kとmの構成比は95:5～50:50である。またその配列方式は、ランダムもしくは交互である。)

【化4】



(ここに、R⁶とR⁷は水素原子又はメチル基、R⁸はH₂C=CHCOO-、H₂C=C(CH₃)COO-、ビニル基、アリル基、エポキシド、炭素数25以下のアルキル基、フェニル基又は置換フェニル基、R⁹はエチレンオキサイド又はテトラメチレンオキサイドである。eとfは共に0～25の整数であるが、同時に0になることはなく、一方が0の場合には必ず他方が1以上の整数になる。Xは-PhC(CH₃)₂PhO-又は単結合を示す。なお、Phはフェニレン基を示す。)

【請求項2】 請求項1において、一般式Iで表わされる繰り返し単位からなる少なくとも1種の重合度10以上のブロック鎖Aと、一般式IIで表わされる繰り返し単位からなる少なくとも1種の重合度300以上のブロック鎖Bとから構成される、ブロック鎖Aとブロック鎖Bの構成比(重合度比)が1:30～30:1である重合度310以上の自己架橋型ブロックグラフト共重合体に、一般式IVで表わされる反応性ポリアルキレンオキサイドとリチウム系無機塩を添加し、上記自己架橋型ブロックグラフト共重合体及び上記反応性ポリアルキレンオキサイドを架橋反応させることを特徴とする架橋型高分子固体電解質の製造方法。

【請求項3】 請求項1において、一般式Iで表わされる繰り返し単位からなる少なくとも1種の重合度10以上のブロック鎖Aと、一般式IIIで表わされる繰り返し単位からなる少なくとも1種の重合度200以上のブロック鎖Cとから構成される、ブロック鎖Aとブロック鎖Cの構成比(重合度比)が1:20～20:1である重合度210以上の自己架橋型ブロックグラフト共重合体に、一般式IVで表わされる反応性ポリアルキレンオキサイドとリチウム系無機塩を添加し、上記自己架橋型ブロックグラフト共重合体及び上記反応性ポリアルキレンオキサイドを架橋反応させることを特徴とする架橋型高分子固体電解質の製造方法。

【請求項4】 電子線を照射することにより架橋反応させることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項記載の架橋型高分子固体電解質の製造方法。

【請求項5】 一般式IVで表わされる反応性ポリアルキレンオキサイドとして、1官能性ポリアルキレンオキサイドと2官能性ポリアルキレンオキサイドとを併用した請求項1乃至4のいずれか1項記載の架橋型高分子固体電解質の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は一次電池、二次電池などの製造に用いられる高分子固体電解質、特に電気自動車や夜間電力貯蔵用などの高温作動型二次電池に最適な高分子固体電解質の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より研究開発されている固体電解質としては、 β -アルミナ、 Li_2TiO_3 、 RbAg_4I_5 、ヨウ化銀、或いはリンタングステン酸といった、いわゆる無機系材料が広く知られている。しかしながら、無機系材料は、(1)比重が重い、(2)任意の形状に成形できない、(3)柔軟で薄いフィルムが得られない、(4)室温でのイオン伝導性が低い等の欠点があり、実用上の問題となっている。

【0003】近年、上記の欠点を改良する材料として有機系材料が注目されている。有機系材料の一般的な組成は、ポリアルキレンオキサイド、シリコーンゴム、フッ素樹脂或いはポリホスファゼン等のマトリックスとなる高分子に LiClO_4 、 LiBF_4 などのキャリアとなる電解質を混合、溶解させた高分子固体電解質(SPE)から構成されている。このようなSPEは無機系材料に比較して軽量で柔軟性があり、フィルムへの成形・加工が容易であるという特徴を有しているが、ここ数年これらの特徴を維持しつつ、より実用的なSPEを構築するための研究開発が活発に行われている。

【0004】SPEの応用分野としては、大別して、

- (1) 常温で作動する低出力の民生用小型二次電池、
- (2) 高温作動型の高出力な大型二次電池が挙げられる。ここで、(1)は、低沸点の非プロトン系有機電解液を高分子材料に吸収・保持させることによりイオン伝導性を向上させた、いわゆるゲル状SPEを隔膜として用いた二次電池であるが、電池の構成がリチウムイオン電池とほとんど同じであるため、低出力ながらも小型・超薄型電池としてすでに実用化の域に達している。

【0005】一方、(2)は、負極にリチウム金属を用いることを想定したリチウムポリマー電池で、近い将来、電気自動車や夜間電力貯蔵用の大型二次電池への応用が期待されている。ところが、これらの大型電池では、充放電時における発熱量が膨大となり、電池自体の温度もかなり上昇するため、(1)のようなゲル系SPEを用いると電解液の蒸気圧により電池の外装缶が膨らんだり、最悪の場合には爆発したりする危険性が指摘されていた。そこでこれらの問題を解決するために、SPE単体(ドライ系)を60~80℃に昇温することでイオン伝導性を高めた、いわゆる高温作動型の大型二次電池が提案され、欧米を中心に長期に渡る研究・開発が行われてきた。しかしながら、このような高温領域においても安全性が高く、優れたフィルム強度を有し、しかも電池系内で蒸気圧を全く発生させることのないSPEは、未だに得られていないのが実状である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】上記(2)の研究例としては、例えばM. Watanabe et al., *Solid State Ionics* 79, (1995) 306-312. やS. Kohjiya et al.

1, *Second International Symposium on Polymer Electrolytes*, ed. by B. Scrosati, Elsevier, Appl. Sci., London (1990), pp. 187-196. などが挙げられるが、いずれのSPEも室温付近のイオン伝導度は 10^{-4}S/cm 台に達するものの、フィルム強度は十分とはいえず、実用化には至っていない。

【0007】一方、本出願人らは、先に特許第1842047号(特公平5-51612号公報)とMakromol. Chem. Macromol. Symp. 25 (1989) 249, *Reactive and Functional Polymers*, 37 (1998) 169-182. 及びJ. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 36, (1998) 3021-3034等において、本発明のモデルとなるブロックグラフト共重合体の合成方法について提案した。

【0008】また、特許第1842048号(特公平5-51632号公報)では、このブロックグラフト共重合体をイオン伝導性固体として利用するために、そのアルキレンオキサイドユニットに対して0.05~80モル%のLi, Na, K, Cs, Ag, Cu及びMgから選ばれる少なくとも一種の元素を含む無機塩を混合させたブロックグラフト共重合体組成物をSPEとして提案し、特公平5-74195号公報では、同様のブロックグラフト共重合体のLiイオン塩との複合物を電解質として内蔵したLi電池を提案した。しかしながら、上記の提案は、いずれも常温におけるイオン伝導性が低かったため、実用化には至らなかった。

【0009】そこで、本出願人は、室温におけるイオン伝導性の向上を目的として、特開平3-188151号公報において、ブロックグラフト共重合体の無機イオン塩複合物にポリアルキレンオキサイドを添加してなるブロックグラフト共重合体組成物を提案したが、ブロックグラフト共重合体にポリアルキレンオキサイドを多量に添加しすぎると、機械的強度を維持しているポリスチレンドメインが一部溶解し、フィルム強度が脆弱化してしまうことが判明した。

【0010】本出願人は、新たに派生したこの問題を解決するために、特開平10-237143号公報において、種々のポリアルキレンオキサイドに溶解性を持たない、シリル基で置換したポリスチレンをブロック鎖とするブロックグラフト共重合体を開発し、これにポリアルキレンオキサイドを添加したブロックグラフト共重合体組成物を提案した。また、特開平10-208545号公報では、ブロックグラフト共重合体に多量に添加したポリアルキレンオキサイドの溶解性からポリスチレンドメインを保護するために、架橋剤を用いてポリスチレンドメインを化学的に架橋し、網目構造とした架橋

型SPEを提案した。更に、特開平10-223042号公報と特開平10-245427号公報では、架橋剤を添加しなくても、高エネルギー線を照射するだけでポリスチレンドメインを容易に架橋することが可能な、自己架橋型ブロックグラフト共重合体を提案した。

【0011】その結果、室温付近のみならず、高温時(60~80℃)においてもイオン伝導性やフィルム強度が大きく改善されたSPEが完成し、実用化レベルの高温電池を容易に、かつ大量に作製できるようになった。

【0012】しかしながら、ブロックグラフト共重合体に添加するポリアルキレンオキシサイドの種類によっては、60~80℃の温度領域において多少の蒸気圧を示すものがある。また、本SPEを高温作動型の大型電池に適用した場合、電池の操作条件によっては、想定した温度領域より数十度も昇温してしまうことが多々あったことから、高温側に温度マージンの広い、より安全な電池が要求されるようになってきた。

【0013】従って、本発明の目的は、高分子系の固体電解質に関して、自己架橋型ブロックグラフト共重合体と添加した反応性のポリアルキレンオキシサイドを同時に架橋して三次元の網目状構造とすることにより、100℃以上の高温時でも蒸気圧が発生することなく、高いイオン伝導性で高いフィルム強度を有し、しかも成形・加工性等に優れた架橋型高分子固体電解質の製造方法を提供しようとするものである。

【0014】

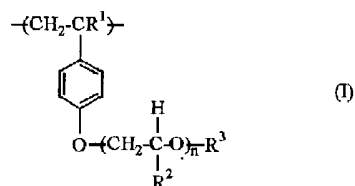
【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】このような課題を解決するために、本発明は、下記一般式Iで表わされる繰り返し単位からなるブロック鎖Aと、下記一般式IIで表わされる繰り返し単位からなるブロック鎖B及び/又は下記一般式IIIで表わされる繰り返し単位からなるブロック鎖Cから構成される自己架橋型ブロックグラフト共重合体に、下記一般式IVで表わされる反応性ポリアルキレンオキシサイドとリチウム系無機塩を添加し、上記自己架橋型ブロックグラフト共重合体及び上記反応性ポリアルキレンオキシサイドを架橋反応させることを特徴とする架橋型高分子固体電解質の製造方法を提供する。

【0015】この場合、特には、一般式Iで表わされる繰り返し単位からなる少なくとも1種の重合度10以上のブロック鎖Aと、一般式IIで表わされる繰り返し単位からなる少なくとも1種の重合度300以上のブロック鎖Bとから構成される、ブロック鎖Aとブロック鎖Bの構成比(重合度比)が1:30~30:1である重合度310以上の自己架橋型ブロックグラフト共重合体、或いは一般式Iで表わされる繰り返し単位からなる少なくとも1種の重合度10以上のブロック鎖Aと、一般式IIIで表わされる繰り返し単位からなる少なくとも1種の重合度200以上のブロック鎖Cとから構成される、

ブロック鎖Aとブロック鎖Cの構成比(重合度比)が1:20~20:1である重合度210以上の自己架橋型ブロックグラフト共重合体に、一般式IVで表わされる反応性ポリアルキレンオキシサイド、好ましくは1官能性と2官能性のポリアルキレンオキシサイドを併用して添加すると共に、リチウム系無機塩を添加し、好ましくは電子線を照射することにより、上記自己架橋型ブロックグラフト共重合体及び上記反応性ポリアルキレンオキシサイドを架橋反応させることが好ましい。

10 【0016】

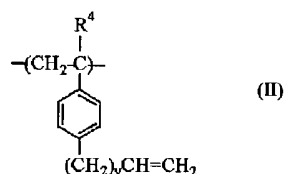
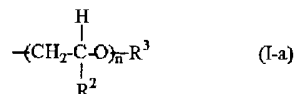
【化5】



(ここに、R¹は水素原子、メチル基又はエチル基、R²は水素原子又はメチル基、R³はアルキル基、アリール基、アシル基、シリル基又はシアノアルキル基、nは1~100の整数である。また、式中下記I-aで表わされるグラフト鎖の数平均分子量は45~4,400である。)

【0017】

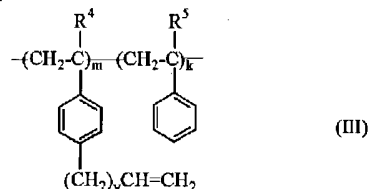
【化6】



(ここに、R⁴は水素原子、メチル基又はエチル基、yは2又は3である。)

【0018】

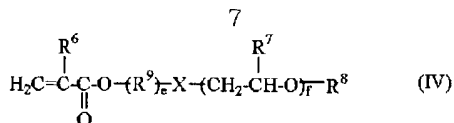
【化7】



(ここに、R⁴及びR⁵は水素原子、メチル基又はエチル基、yは2又は3である。kとmの総計は200以上で、kとmの構成比は95:5~50:50である。またその配列方式は、ランダムもしくは交互である。)

【0019】

【化8】



(ここに、 R^6 と R^7 は水素原子又はメチル基、 R^8 は $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCO}-$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}-$ 、ビニル基、アリル基、エポキシド、炭素数25以下のアルキル基、フェニル基又は置換フェニル基、 R^9 はエチレンオキサイド又はテトラメチレンオキサイドである。eとfは共に0~25の整数であるが、同時に0になることはなく、一方が0の場合には必ず他方が1以上の整数になる。Xは $-\text{PhC}(\text{CH}_3)_2\text{PhO}-$ 又は単結合を示す。なお、Phはフェニレン基を示す。)

【0020】この方法は、自己架橋型ブロックグラフト共重合体のグラフト成分に反応性ポリアルキレンオキサイドが相溶化し、ミクロ相分離構造が形成された状態で両者を同時に架橋できるため、共有結合で連結された幹分子がフィルムの機械的強度を高め、グラフト成分と架橋されたポリアルキレンオキサイドが連続相を形成して金属イオンの通路を確保し、しかもポリアルキレンオキサイドからは蒸気圧が全く発生しない、熱安定性の高いフィルムが形成できる。

【0021】そして、前記反応性ポリアルキレンオキサイドとしては、一般式IVで表わされる1官能性或いは2官能性のアクリレート系、メタクリレート系、アリル系、エポキシド等を用い、例えば、電子線を照射すれば、反応性ポリアルキレンオキサイドの架橋反応を完結することができる。

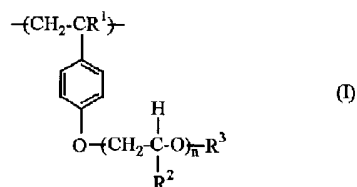
【0022】この製造方法により、簡単かつ確実に高温時においても全く蒸気圧が発生せず、高イオン伝導性でフィルム強度の高い架橋型高分子固体電解質を製造することができるもので、本発明者らは、ブロックグラフト共重合体の特性を生かして、高温時でも優れた機械的強度と高いイオン伝導性を維持し、しかも安全な高分子電解質を得るためには、自己架橋型ブロックグラフト共重合体とこれに添加するポリアルキレンオキサイドの両方を同時に架橋し、三次元の網目状構造にすれば効果的であることを知見し、本発明を完成させたものである。

【0023】以下、本発明につき更に詳しく説明する。本発明の架橋型高分子固体電解質の元になるブロックグラフト共重合体は、上述したように、一般式Iで表わされる繰返し単位からなるブロック鎖Aと、一般式I'で表わされる繰返し単位からなるブロック鎖B及び/又は一般式I''で表わされる繰返し単位からなるブロック鎖Cから構成されるブロックグラフト共重合体であり、特に好ましくは、前述の特許第1842047号と特開平10-237143号公報に開示されているものと基本的には同一であるが、ここにあらためてその構造を示すと、一般式Iで表わされる繰返し単位からなる少なくとも1種の重合度10以上のブロック鎖A

と、一般式I'で表わされる繰返し単位からなる少なくとも1種の重合度300以上のブロック鎖Bとから構成される、ブロック鎖Aとブロック鎖Bの構成比(重合度比)が1:30~30:1である重合度310以上のブロックグラフト共重合体、或いは一般式Iで表わされる繰返し単位からなる少なくとも1種の重合度10以上のブロック鎖Aと、一般式I'で表わされる繰返し単位からなる少なくとも1種の重合度200以上のブロック鎖Cとから構成される、ブロック鎖Aとブロック鎖Cの構成比(重合度比)が1:20~20:1である重合度210以上のブロックグラフト共重合体である。

【0024】

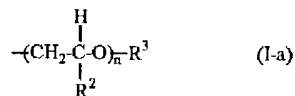
【化9】



(ここに、 R^1 は水素原子、メチル基又はエチル基、 R^2 は水素原子又はメチル基、 R^3 はアルキル基、アリール基、アシル基、シリル基又はシアノアルキル基、nは1~100の整数である。また、式中、下記I-aで表わされるグラフト鎖の数平均分子量は45~4,400である。)

【0025】

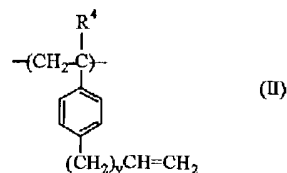
【化10】



【0026】ここで、 R^3 のアルキル基としては、炭素数1~10、特に1~2のものが好ましく、またアリール基としては、炭素数6~10、特に6~8のものが挙げられ、特にフェニル基が好ましい。アシル基としては、炭素数1~9、特に1~2のものが挙げられ、具体的にはホルミル基、アセチル基等が例示される。シリル基としては、 $-\text{SiR}_3$ (Rは互いに同一又は異種の炭素数3~15、特に3~6の一価炭化水素基、好ましくはアルキル基である)で示されるものが挙げられる。シアノアルキル基としては、炭素数2~10、特に2~4のアルキル基の水素原子の一部をシアノ基で置換した、例えばシアノエチル基、シアノプロピル基等が挙げられる。

【0027】

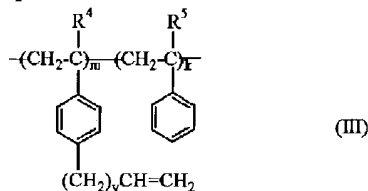
【化11】



(ここに、 R^4 は水素原子、メチル基又はエチル基、 y は2又は3である。)

【0028】

【化12】



(ここに、 R^4 及び R^5 は水素原子、メチル基又はエチル基、 y は2又は3である。 k と m の総計は200以上で、 k と m の構成比は95:5~50:50である。またその配列方式は、ランダムもしくは交互である。)

【0029】このブロックグラフト共重合体は、一般式Iで表わされる同種又は異種の繰返し単位からなるブロック鎖Aと、一般式IIで表わされる同種又は異種の繰返し単位からなるブロック鎖B及び／又は一般式IIIで表わされる同種又は異種の繰返し単位からなるブロック鎖Cが、例えばAB、AC、BAB、BAB'、CAC、C'AC、BAC、BAB'AB、C'ABACというように任意に配列されてなるものであるが、好ましくはBAB、BAB'、B'ABAB'、BAB'AB、CAC、CAC'、C'ACAC'、CAC'AC、更に好ましくはBAB、BAB'、CAC、CAC'等の配列が挙げられる。なお、この配列例において、B、B'及びC、C'は、それぞれブロック鎖B、ブロック鎖Cに含まれるものであるが、 R^4 や R^5 が相違したり、重合度が相違して互いに異なるブロック鎖であることを示す。

【0030】重合体のブロック鎖Aの重合度は10以上、同じくBの重合度は300以上、Cの重合度は200以上であることが好ましく、この両ブロック鎖A、Bの構成比は重合度比として1:30~30:1、ブロック鎖AとCでは1:20~20:1であることが好ましい。また、共重合して得られるブロックグラフト共重合体の重合度は、ブロック鎖AとBの配列で310以上50000以下、ブロック鎖AとCの配列では210以上50000以下であることが好ましい。

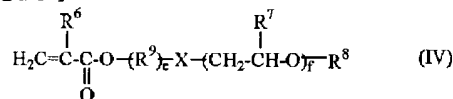
【0031】重合体のブロック鎖Aは、高分子電解質としての機能を担う部分であり、重合度が10未満では、このポリマーの特徴であるイオン伝導性ドメインが連続相となるマイクロ相分離構造を示さない場合がある。また、ブロック鎖Bは、機械的強度を保持する部分のため、重合度が300未満ではポリマー分子間の絡み合いが不十分でフィルム機械的強度が低下してしまう。つまり、ブロック鎖AとBの構成比が1:30未満ではグラフト成分が少なすぎて、高分子電解質としての機能を保持するのが困難となり、また30:1を超えるとブロック鎖としての幹成分が少なくなり、機械的強度が維持

できなくなるおそれがある。但し、ブロック鎖Bに比べて重合体のT_gが高いブロック鎖Cは、例外的に低い重合度でも機械的強度が維持できるため、ここでは重合度を200以上、ブロック鎖Aとの構成比(重合度比)を1:20~20:1、共重合化して得られる共重合体の重合度を210以上とすることができる。

【0032】本発明の架橋型高分子固体電解質は、前記ブロックグラフト共重合体に下記一般式IVで表わされる反応性ポリアルキレンオキシサイドとリチウム系無機塩を添加し、ブロックグラフト共重合体及びこの反応性ポリアルキレンオキシサイドを架橋反応させるものである。

【0033】

【化13】

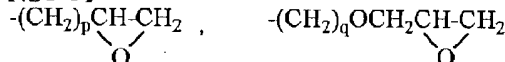


(ここに、 R^6 と R^7 は水素原子又はメチル基、 R^8 は $H_2C=CHCOO-$ 、 $H_2C=C(CH_3)COO-$ 、ビニル基、アリル基、エポキシド、炭素数25以下のアルキル基、フェニル基又は置換フェニル基、 R^9 はエチレンオキシサイド又はテトラメチレンオキシサイドである。 e と f は共に0~25の整数であるが、同時に0になることはなく、一方が0の場合には必ず他方が1以上の整数になる。 X は $-PhC(CH_3)_2PhO-$ 又は単結合を示す。なお、Phはフェニル基を示す。)

【0034】上記 R^8 のエポキシドとしては、下記式で示されるものが例示される。

【0035】

【化14】



(但し、 p は1~25、 q は1~25の整数である。)また、 R^8 の置換フェニル基としては、トリル基、キシリル基等が例示される。

【0036】ブロックグラフト共重合体に添加する反応性ポリアルキレンオキシサイドは、ポリアルキレングリコールのアクリレート誘導体、メタアクリレート誘導体、ビニル系誘導体などが適合し、その構造中に活性水素やハロゲン等を含まないものが好ましい。具体的には、メトキシエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、オクトキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ラウロキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ステアロキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、アリロキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシポリプロピレングリコールモノ(メ

タ) アクリレート、ノニルフェノキシポリ(エチレングリコール-プロピレングリコール)モノ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール-b lock-ポリプロピレングリコール-b lock-ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリテトラメチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリ(エチレングリコール-テトラメチレングリコール)ジ(メタ)アクリレート、ポリ(プロピレングリコール-テトラメチレングリコール)ジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。またこの他に、ブロック鎖eとfをビスフェノールAで結合したエチレンオキサイド変性ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド-プロピレンオキサイド変性ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、プロピレンオキサイド-テトラメチレンオキサイド変性ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド-b lock-プロピレンオキサイド変性ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0037】本発明においては、基本的には1官能性ポリアルキレンオキサイドと2官能性ポリアルキレンオキサイドを組み合わせて使用する。また、官能基数の同じポリアルキレンオキサイドを2種類以上混合して用いるのも効果的である。更に、ここには例示しなかったが、3官能以上のポリアルキレンオキサイドを使用するとより架橋密度が高くなるため、イオン伝導性を多少犠牲にしてもフィルム強度の向上を図りたい場合には有効な手段となる。

【0038】反応性ポリアルキレンオキサイドの添加量は、前記ブロックグラフト共重合体に対して5重量%以上、好ましくは50~600重量%で、1官能性ポリアルキレンオキサイドと2官能性ポリアルキレンオキサイドの混合比率は重量比として5:95~95:5で、好ましくは10:90~70:30である。また官能基数が等しく、種類の異なる反応性ポリアルキレンオキサイドの混合比率には、特に制限がない。

【0039】反応性ポリアルキレンオキサイドの添加方法は、例えばブロックグラフト共重合体に添加して常温又は加熱下に機械的に混練する方法、ブロックグラフト共重合体との共通溶媒に溶解したのちキャスト法で成膜する方法などいろいろあるが、本ブロックグラフト共重合体は高分子相溶化剤としての高い機能も有しているため、種々の方法により添加されたアルキレンオキサイドは、自動的にグラフト相に集合しマイクロ相分離構造を形成する。従って、添加方法は任意で特に制限はない。

【0040】前記ブロックグラフト共重合体に添加するリチウム系無機塩類の種類は、 LiClO_4 、 LiB

F_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 及び $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ から選択される少なくとも1種の化合物がよい。また添加する割合は、ブロックグラフト共重合体のグラフト鎖と添加した反応性ポリアルキレンオキサイドのアルキレンオキサイドユニットの総モル数に対して0.01~80モル%、好ましくは0.02~15モル%が適当であり、その添加方法もポリアルキレンオキサイドと同様に制限がない。

【0041】本発明では、ブロックグラフト共重合体に添加した反応性ポリアルキレンオキサイドを架橋反応させる方法としては、熱によって架橋させる方法(熱架橋)、紫外線を照射して架橋させる方法(紫外線照射)、電子線を照射して架橋させる方法(電子線照射)が例示される。熱架橋は、予め2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル)、過酸化ベンゾイル、過酸化メチルエチルケトン等の有機過酸化物を熱重合開始剤として添加しておき、成膜後に85℃以上で所定時間の間加熱させる方法であり、紫外線照射は、予め2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェン、ベンジルメチルケタール、トリメチルシリルベンゾフェノン、2-メチルベンゾイン、4-メトキシベンゾフェノン、ベンゾインメチルエーテル、アントラキノン等の光重合開始剤を添加しておき、成膜後に例えば500Wの高圧水銀ランプにて3分以上UV照射する方法である。また、電子線照射は、成膜後に電子線照射装置を用いて5~100Mrad.の照射線量の電子線を照射する方法である。熱架橋、紫外線照射では、上述したようにラジカル発生剤(重合開始剤)が必要であるが、これを使用することで反応系がより複雑になると同時に、場合によってはリチウムイオンの輸送に悪影響を及ぼすことも懸念される。そこで、本発明では、エネルギーレベルが高く、コントロールし易い上にラジカル発生剤を必要としない電子線(放射線)による架橋法が最適であり、例えば電子線照射装置として[岩崎電気製 CB250/30/180L]を用い、加速電圧200kV、5~100Mrad.で種々の試験を行ったところ、非常に優れた架橋方法であることが確認された。

【0042】本発明による高分子固体電解質は、その構成要素である自己架橋型ブロックグラフト共重合体が、(1)明確なマイクロ相分離構造を示す、(2)機械的強度の高い幹分子が疑似架橋構造を形成し、構造保持の役目を果たすと共に材料強度を高める、(3)グラフト成分が比較的低分子でも連続相を形成し、金属イオンの通路を確保する、(4)グラフト成分が相溶化剤としての機能を有するため、膜内に大量のポリアルキレンオキサイドを安定に保持できる、(5)系内に揮発成分が存在しないため、高温時の熱安定性に優れ、かつ安全性が高い、という諸特性を持っている。

【0043】従って、本発明の高分子固体電解質を例えば、今後実用化が期待されている電気自動車や夜間電力

貯蔵用などの高温で作動するリチウムポリマー二次電池に応用すると、電池の軽量化、薄膜化に大変有効であると共に、極めて安全性の高い電池を作ることができる。

【0044】また、本発明の架橋型高分子電解質は、二次電池素子以外に、一次電池、コンデンサー、エレクトロクロミックディスプレイ又はセンサー等の各種固体電気化学素子に用いても有効である。

【0045】

【実施例】以下に、本発明の実施形態を実施例を挙げて具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例中のブロック共重合体は各成分を**ーbー**で繋いで、例えばポリブテニルスチレン、ポリ**ーpー**ヒドロキシスチレン、ポリブテニルスチレンの3成分ブロック共重合体をポリ(ブテニルスチレン**ーbー**p**ー**ヒドロキシスチレン**ーbー**ブテニルスチレン)と表記し、ポリブテニルスチレンとポリスチレンの[ランダム/交互]共重合体からなるブロック鎖を**ーCOー**、グラフト鎖は**ーgー**で繋いで表わす。

【0046】[実施例1] 反応性ポリアルキレンオキサイドとリチウム系無機塩を添加した自己架橋型ブロック**ー**グラフト共重合体フィルムの電子線架橋I
実施例1で使用したブロック**ー**グラフト共重合体の分子構造と各ブロック鎖の構成比、並びにグラフト鎖の組成等を以下に示した。

【0047】**ブロック**ー**グラフト共重合体のサンプルNo. B-1**

(1) 分子構造: ポリ[ブテニルスチレン**ーbー**(**ーpー**ヒドロキシスチレン**ーgー**エチレンオキサイド)**ーbー**ブテニルスチレン]

(2) ブロック鎖A(一般式I): R^1 =水素原子、 R^2 =水素原子、 R^3 =メチル基、重合度=250

(3) ブロック鎖B(一般式II): R^4 =水素原子、 $y=2$ 、重合度=500

(4) ブロック鎖の配列方式: BAB(トリブロック共重合体)

(5) ブロック鎖の構成比(重合度比):

$B:A:B=500:250:500=2:1:2$ ($B:A=4:1$)

(6) グラフト鎖(一般式I-a): R^2 =水素原子、 R^3 =メチル基、 n (重合度)=15、数平均分子量(M_n)=660

上記自己架橋型ブロック**ー**グラフト共重合体(サンプルNo. B-1) 5.0gと、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート($M_n=276$) 2.0gとポリエチレングリコールジアクリレート($M_n=214$) 1.0g及びLiClO₄ 0.5gをジメチルカーボネート60mlに溶解した後、テフロンシャーレ内に流延した。この試料をアルゴン気流下、室温で約20時間静置して過剰な溶媒を除去した後、更に80℃で2時間加熱乾燥することにより膜厚20μmのフィルムを得

た。このフィルムに加速電圧200kV、線量10Mrad.の電子線を照射したのち、得られた試料を示差熱天秤DSC-20(セイコー電子工業社製商品名)で熱分析した。その結果、90℃付近にジメチルカーボネートに起因すると思われる1%以下の重量減量がみられたものの、その後は250℃に至るまで重量変化が観測されなかったことから、ブロック**ー**グラフト共重合体に添加した反応性ポリアルキレンオキサイドは完全に架橋され、100~250℃の高温においても揮発せず、従って蒸気圧を発生することなく、グラフト相中に安定に保持されていることがわかった。

【0048】[実施例2] 反応性ポリアルキレンオキサイドとリチウム系無機塩を添加した自己架橋型ブロック**ー**グラフト共重合体フィルムの電子線架橋II
実施例1と同じ処方で作製した電子線照射前のフィルムに、加速電圧200kV、線量1~3Mrad.の電子線を照射して得た試料を熱分析したところ、150℃付近から急激な重量減量が観測された。一方、5~100Mrad.の線量を照射した試料はいずれも250℃まで安定で、溶媒以外の重量減量が全く観測されなかった。そこで、これ以降の実施例では、添加した反応性ポリアルキレンオキサイドを完全に架橋することが可能で、100~250℃の高温においても蒸気圧を発生することのない照射線量10Mrad.を基準照射量とした。

【0049】[実施例3] 実施例1と同じ処方で作製したフィルムに加速電圧200kV、線量10Mrad.の電子線を照射し、得られた試料を100℃で20時間真空乾燥することにより、膜厚20μmの架橋型高分子固体電解質フィルムを得た。得られたフィルムは多量のポリアルキレンオキサイドを含有しているにもかかわらず強靱で、動的粘弾性試験機RSA-II(Reometric Inc. 製商品名)から求められた貯蔵弾性率は30℃で 9.5×10^6 Pa、80℃でも 8.4×10^6 Pa以上を示した。また、本電解質フィルムを20℃で100kg/cm²の荷重で圧縮しても、内部に含有されたポリアルキレンオキサイドは全く滲出しなかった。

【0050】このフィルムを直径10mmの円板状に切り出し、その両面をリチウム金属極板で挟んで電極を形成し、周波数5Hz~5MHzの交流インピーダンス測定装置(マルチフリースクエーLCRXメーター4192A、横河ヒューレットパッカード社製商品名)を用い、複素インピーダンス法によりイオン伝導度を算出した。その結果、80℃で 0.7×10^{-3} S/cmの値を得た。

【0051】[実施例4~9] 実施例4~9に使用した自己架橋型ブロック**ー**グラフト共重合体(サンプルNo. B-2~BT-2)の分子構造、各ブロック鎖の構成比並びにグラフト鎖の組成等を以下に示した。また、

下記自己架橋型ブロックグラフト共重合体に種類の異なる反応性ポリアルキレンオキサイドとリチウム系無機塩類を添加した後、電子線の照射により架橋した架橋型高分子固体電解質フィルムを用いて、実施例3と同様な評価を行ったところ、表1に示したような結果を得た。

【0052】サンプルNo. B-2

(1) 分子構造：ポリ〔ブテニルスチレン-b-(p-ヒドロキシスチレン-g-エチレンオキサイド)-b-ブテニルスチレン〕

(2) ブロック鎖A(一般式I)：R¹=水素原子、R²=水素原子、R³=メチル基、重合度=250

(3) ブロック鎖B(一般式II)：R⁴=水素原子、y=2、重合度=500

(4) ブロック鎖の配列方式：BAB(トリブロック共重合体)

(5) ブロック鎖の構成比(重合度比)：

B:A:B=500:250:500=2:1:2(2B:A=4:1)

(6) グラフト鎖(一般式I-a)：R²=水素原子、R³=メチル基、n=23、数平均分子量(M_n)=1010

【0053】サンプルNo. BT-1

(1) 分子構造：ポリ〔(スチレン-co-ブテニルスチレン)-b-(p-ヒドロキシスチレン-g-エチレンオキサイド)-b-(スチレン-co-ブテニルスチレン)〕

(2) ブロック鎖A(一般式I)：R¹=水素原子、R²=水素原子、R³=メチル基、重合度=250

(3) ブロック鎖C(一般式III)：R⁴=水素原子、R⁵=水素原子、y=2、m(重合度)=100、*30

*k(重合度)=400

(4) ブロック鎖の配列方式：CAC(トリブロック共重合体)

(5) ブロック鎖の構成比(重合度比)：

C:A:C=(100+400):250:(100+400)=2:1:2(2C:A=4:1)

(6) グラフト鎖(一般式I-a)：R²=水素原子、R³=メチル基、n=9、数平均分子量(M_n)=400

【0054】サンプルNo. BT-2

(1) 分子構造：ポリ〔(スチレン-co-ブテニルスチレン)-b-(p-ヒドロキシスチレン-g-エチレンオキサイド)-b-(スチレン-co-ブテニルスチレン)〕

(2) ブロック鎖A(一般式I)：R¹=水素原子、R²=水素原子、R³=メチル基、重合度=250

(3) ブロック鎖C(一般式III)：R⁴=水素原子、R⁵=水素原子、y=2、m(重合度)=50、k(重合度)=450

(4) ブロック鎖の配列方式：CAC(トリブロック共重合体)

(5) ブロック鎖の構成比(重合度比)：

C:A:C=(50+450):250:(50+450)=2:1:2(2C:A=4:1)

(6) グラフト鎖(一般式I-a)：R²=水素原子、R³=メチル基、n=14、数平均分子量(M_n)=620

【0055】

【表1】

	架橋型高分子固体電解質フィルムの組成						イオン伝導度 (10 ⁻⁸ S/cm) 80℃	貯蔵弾性率 (10 ⁹ Pa) 80℃
	ブロックグラフト共重合体		リチウム系無機塩		反応性ポリアルキレンオキサイド			
	サンプル No.	使用量 (g)	種類	添加量 (g)	種類と組成	添加量 (g)		
実施例 4	B-1	10.0	LiClO ₄	1.3	A	4.0	2.6	7.0
					B	4.0		
実施例 5	B-1	10.0	LiClO ₄	2.2	C	3.0	3.1	6.3
					D	6.0		
実施例 6	B-2	10.0	LiCF ₃ SO ₃	2.8	E	2.0	3.0	6.4
					F	6.0		
実施例 7	BT-1	5.0	LiPF ₆	1.0	G	0.5	1.3	8.1
					H	1.5		
					I	1.5		
実施例 8	BT-1	4.0	LiBF ₄	0.5	J	0.2	1.9	8.7
					K	2.0		
実施例 9	BT-2	10.0	LiAsF ₆	2.0	L	3.8	2.2	8.9
					M	1.0		

A：メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート(M_n=276)

B：ポリエチレングリコールジアクリレート(M_n=302)

C：メトキシポリエチレングリコールモノアクリレート※50

※(M_n=466)

D：ポリプロピレングリコールジメタクリレート(M_n=386)

E：メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート(M_n=496)

F: アリロキシポリエチレングリコールモノメタクリレート (Mn=214)

G: オクトキシポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコールモノメタクリレート (Mn=898)

H: ポリプロピレングリコールジアクリレート (Mn=302)

I: ポリ(エチレングリコール-テトラメチレングリコール)ジメタクリレート (Mn=600)

J: ラウロキシポリエチレングリコールモノアクリレート (Mn=400)

K: ポリプロピレングリコールジアクリレート (Mn=518)

L: メトキシポリエチレングリコールモノアクリレート (Mn=482)

M: アリロキシポリエチレングリコールモノアクリレート (Mn=380)

【0056】これらの結果から、本発明によって製造される架橋型高分子固体電解質は、多量のポリアルキレンオキサイドとリチウム系無機塩類をフィルム中に含有しているにもかかわらず、100℃以上の高温時でも蒸気圧が発生することなく、高いイオン伝導性で高いフィルム強度を有していることがわかった。

【0057】〔比較例1〕米国特許第5296318号に記載されている高分子固体電解質の形成方法に従い、膜厚100μmのフィルム状固体電解質を作製した。方

法は、VdF/HFPコポリマー[Atochem Kyner FLEX 2801 (商品名)] 5.0gとメトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート (Mn=273) 2.0g、ポリエチレングリコールジアクリレート (Mn=214) 1.0g及びLiClO₄ 0.5gを50mlのテトラヒドロフランに溶解混合した後、テフロンシャーレ内に流延した。この試料をアルゴン気流下、室温で約20時間静置して過剰な溶媒を除去した後、更に80℃で2時間加熱乾燥した。しかしながら、Atochem Kyner FLEX 2801とポリアルキレンオキサイドが全く相溶化しなかったため、マクロな相分離が発生し、完全に固化しない半固形状フィルムしか得ることができなかった。

【0058】〔比較例2〕比較例1で作製した半固形状フィルムを加速電圧200kV、線量10Mrad.の電子線を照射したところ、マクロな相分離が生じたままの不均質なフィルムが得られた。また50Mrad.以上の電子線線量では、Atochem Kyner FLEX 2801の分解反応が進行し、フッ素ガスが発生した。

【0059】

【発明の効果】本発明によれば、優れたフィルム強度と高いイオン伝導性及びフィルムへの成形、加工性の良好な、大型二次電池等として好適に用いられる架橋型高分子固体電解質が得られる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

識別記号

FI

テマコード(参考)

C08L 55/00

C08L 55/00

H01G 9/028

H01M 6/18

E

H01M 6/18

10/40

B

10/40

H01B 1/06

A

// H01B 1/06

H01G 9/02

331G

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

JP 2000-285701

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacture approach of of the solid polymer electrolyte used for manufacture of a primary cell, a rechargeable battery, etc., especially the object for electric vehicles and the solid polymer electrolyte optimal at night for the elevated-temperature actuation mold rechargeable batteries for stationary energy storage etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] As a solid electrolyte research and development in is done conventionally, the so-called inorganic system ingredients, such as beta-alumina, Li_2TiO_3 , RbAg_4I_5 , a silver iodide, or a tungstophosphoric acid, are known widely. However, an inorganic system ingredient has a fault, like the ion conductivity in (3) (4) from which flexible and thin film is not obtained room temperature which cannot be fabricated in the configuration of (2) arbitration where (1) specific gravity is heavy is low, and poses a practical problem.

[0003] In recent years, the organic system ingredient attracts attention as an ingredient which improves the above-mentioned fault. The general presentation of an organic system ingredient consists of solid polymer electrolytes (SPE) which mixed the electrolyte used as carriers, such as LiClO_4 and LiBF_4 , and were dissolved in the macromolecule used as matrices, such as polyalkylene oxide, silicone rubber, a fluororesin, or polyphosphazene. Although such SPE is lightweight as compared with an inorganic system ingredient, and is supple and it has the description that shaping and processing of FIRUMUHE are easy, the researches and developments for [here] building more practical SPE are done actively, maintaining these descriptions in several years.

[0004] As an applicable field of SPE, it divides roughly and the noncommercial small rechargeable battery of the low-power output which operates in (1) ordinary temperature, and a high power (2) elevated-temperature actuation mold large-sized rechargeable battery are mentioned. Here, although (1) is the rechargeable battery which raised ion conductivity by making the non-proton system organic electrolytic solution of a low-boiling point absorb and hold at polymeric materials using the so-called gel SPE as a diaphragm, since the configuration of a cell is almost the same as a lithium ion battery, it has arrived at the region of already the utilization as small and a super-thin cell despite low-power output.

[0005] On the other hand, it is a lithium-polymer battery supposing (2) using a lithium metal for a negative electrode, and an electric vehicle and the application to the large-sized rechargeable battery for [at night] stationary energy storage will be expected in the near future. However, by these large-sized cells, since the calorific value at the time of charge and discharge became huge and the temperature of the cell itself also rose considerably, the danger of the sheathing can of a cell swelling with the vapor pressure of the electrolytic solution if the gel system SPE as shown in (1) is used, or exploding in being the worst was pointed out. Then, in order to solve these problems, the so-called elevated-temperature actuation type which raised ion conductivity by carrying out temperature up of the SPE simple substance (dry system) to 60-80 degrees C of large-sized rechargeable battery was proposed, and research and

development over a long period of time have been performed centering on the West. However, the actual condition is that SPE which safety is [SPE] high also in such an elevated-temperature field, and it has [SPE] the outstanding film reinforcement, and completely moreover does not generate vapor pressure within a fuel cell subsystem is not yet obtained, [0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] As an example of research of the above (2) For example, M.Watanabe et al and Solid State Ionics 79, 306(1995)-312. and S.Kohjiya et al, Second International Symposium on Polymer Electrolytes and ed.by Although B.Scrosati, Elsevier, Appl.Sci., London (1990), pp.187-196., etc. are mentioned Neither of SPE can be said that film reinforcement is enough although the ionic conductivity near a room temperature arrives at the base of ten to 4 S/cm, and it has not resulted in utilization.

[0007] On the other hand, these people are patent No. (JP,5-51612,B) 1842047, and Makromol.Chem.Macromol.Symp.25 (1989) 249 and Reactive previously. and Functional Polymers, 37 (1998) 169-182. and J.Polym.Sci., Part In A:Polym.Chem., 36, and 3021(1998)-3034 grade, it proposed about the synthetic approach of the block-graft copolymer used as the model of this invention.

[0008] moreover, in patent No. (JP,5-51632,B) 1842048 In order to use this block-graft copolymer as an ion conductivity solid-state As opposed to the alkylene oxide unit 0.05-80-mol % Li, Na, K, The block-graft copolymer constituent with which the mineral salt which contains at least a kind of element chosen from Cs, Ag, Cu, and Mg was mixed is proposed as SPE. In JP,5-74195,B, Li cell which contained the composite with Li ion salt of the same block-graft copolymer as an electrolyte was proposed. However, since each above-mentioned proposal had the low ion conductivity in ordinary temperature, it did not result in utilization.

[0009] Then, although these people proposed the block-graft copolymer constituent which comes to add polyalkylene oxide to the inorganic ion salt composite of a block-graft copolymer in JP,3-188151,A for the purpose of the ion conductivity improvement in a room temperature, when polyalkylene oxide was added too much so much to the block-graft copolymer, a part of polystyrene domain which is maintaining the mechanical strength dissolved, and it became clear that film reinforcement carried out embrittlement.

[0010] In order to solve this newly derived problem, in JP,10-237143,A, these people developed the block-graft copolymer which does not have solubility in various polyalkylene oxide and which uses as a block chain the polystyrene permuted by the silyl radical, and proposed the block-graft copolymer constituent which added polyalkylene oxide to this. Moreover, in JP,10-208545,A, in order to protect a polystyrene domain from the solubility of the polyalkylene oxide added so much to the block-graft copolymer, the cross linking agent was used and the bridge formation mold SPE which constructed the bridge chemically and made the polystyrene domain main-points structure was proposed. Furthermore, in JP,10-223042,A and JP,10-245427,A, even if it did not add a cross linking agent, the self-bridge formation mold block-graft copolymer which can construct a bridge easily in a polystyrene domain only by irradiating a high energy line was proposed.

[0011] Consequently, not only near a room temperature but SPE by which ion conductivity and film reinforcement have been greatly improved at the time of an elevated temperature (60-80 degrees C) is completed, and the elevated-temperature cell of utilization level can be easily produced now to a large quantity.

[0012] However, there are some which show some vapor pressure in a 60-80-degree C temperature field depending on the class of polyalkylene oxide added to a block-graft copolymer. Moreover, since temperature up of the ten numbers was sometimes plentifully carried out from the temperature field assumed depending on the operating condition of a cell when Book SPE was applied to the large-sized cell of an elevated-temperature actuation mold, a safer cell with a large temperature margin has come to be required of an elevated-temperature side.

[0013] Therefore, without vapor pressure occurring also in the time of an elevated temperature 100 degrees C or more by constructing a bridge simultaneously and making a self-bridge formation mold block-graft copolymer and the added reactant polyalkylene oxide into the network structure of three dimensions about the solid electrolyte of a giant-molecule system, the object of this invention has high

film reinforcement by high ion conductivity, and tends to offer the manufacture approach of a bridge formation mold solid polymer electrolyte of moreover having excelled in shaping, workability, etc.

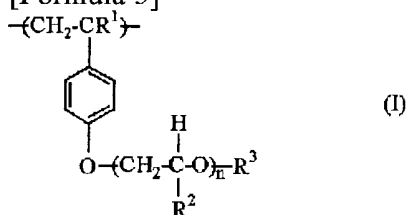
[0014]

[The means for solving a technical problem and the gestalt of implementation of invention] In order to solve such a technical problem, this invention To the self-bridge formation mold block-graft copolymer which consists of block chains C which consist of a repeat unit expressed with the block chain B which consists of a repeat unit expressed with the block chain A which consists of a repeat unit expressed with the following general formula I, and the following general formula II, and/or the following general formula III The reactant polyalkylene oxide and the lithium system mineral salt which are expressed with the following general formula IV are added, and the manufacture approach of the bridge formation mold solid polymer electrolyte characterized by carrying out crosslinking reaction of the above-mentioned self-bridge formation mold block-graft copolymer and the above-mentioned reactant polyalkylene oxide is offered.

[0015] In this case, the block chain A of at least one sort of ten or more degrees of polymerization which consist of repeat units especially expressed with a general formula I Consist of block chains B of at least one sort of 300 or more degrees of polymerization which consist of repeating units expressed with a general formula II. A with a degrees of polymerization of 310 or more whose percentage (degree-of-polymerization ratio) of the block chain A and the block chain B is 1:30-30:1 self-bridge formation mold block-graft copolymer, Or the block chain A of at least one sort of ten or more degrees of polymerization which consist of repeat units expressed with a general formula I Consist of block chains C of at least one sort of 200 or more degrees of polymerization which consist of repeating units expressed with a general formula III. To a with a degrees of polymerization of 210 or more whose percentage (degree-of-polymerization ratio) of the block chain A and the block chain C is 1:20-20:1 self-bridge formation mold block-graft copolymer the reactant polyalkylene oxide expressed with a general formula IV, while using together the polyalkylene oxide of one functionality and two functionality preferably and adding It is desirable by adding lithium system mineral salt and irradiating an electron ray preferably to carry out crosslinking reaction of the above-mentioned self-bridge formation mold block-graft copolymer and the above-mentioned reactant polyalkylene oxide.

[0016]

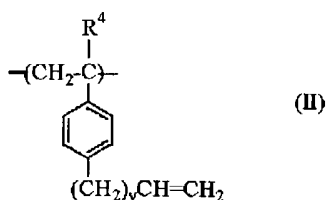
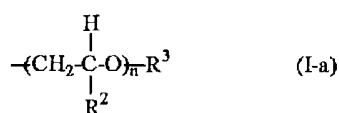
[Formula 5]



(For R¹, a hydrogen atom, a methyl group or an ethyl group, and R² are [an alkyl group, an aryl group an acyl group, a silyl radical or a cyano alkyl group, and n of a hydrogen atom or a methyl group, and R³] the integers of 1-100 here.) Moreover, the number average molecular weight of the graft chain expressed with account I-a of formula Nakashita is 45-4,400.

[0017]

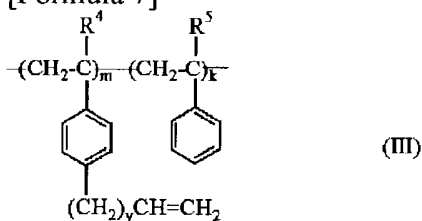
[Formula 6]



(A hydrogen atom, a methyl group or an ethyl group, and y of R4 are 2 or 3 here.)

[0018]

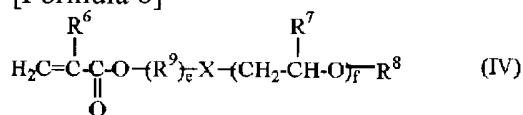
[Formula 7]



(A hydrogen atom, a methyl group or an ethyl group, and y of R4 and R5 are 2 or 3 here.) The grand total of k and m is 200 or more, and the percentage of k and m is 95:5-50:50. Moreover, the array method is random or alternation.

[0019]

[Formula 8]



(As for a hydrogen atom or a methyl group, and R8, R6 and R7 are [H₂C=CHCO-, H₂C=C(CH₃)CO-, a vinyl group, an allyl group, epoxide, a with a carbon number of 25 or less alkyl group, a phenyl group or a permutation phenyl group, and R₉] ethyleneoxide or tetramethylen oxide here.) Although both e and f are the integers of 0-25, it is not simultaneously set to 0, and when one side is 0, another side surely becomes one or more integers. X shows -PhC(CH₃)₂PhO- or single bond. In addition, Ph shows a phenylene group.

[0020] Since a bridge can be simultaneously constructed in both where reactant polyalkylene oxide compatibility-ized this approach for the graft component of a self-bridge formation mold block-graft copolymer and micro phase separation structure is formed, The trunk molecule connected by covalent bond raises the mechanical strength of a film, a graft component and the polyalkylene oxide over which the bridge was constructed form a continuous phase, and the path of a metal ion is secured. And from polyalkylene oxide, the high film of thermal stability which vapor pressure does not generate at all can be formed.

[0021] And if an electron ray is irradiated as said reactant polyalkylene oxide, using the acrylate system of one functionality expressed with a general formula IV, or two functionality, a methacrylate system, an allyl compound system, epoxide, etc., the crosslinking reaction of reactant polyalkylene oxide can be completed.

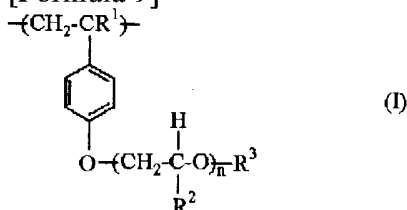
[0022] It is what vapor pressure does not occur at all simply and certainly at the time of an elevated temperature, but can manufacture the high bridge formation mold solid polymer electrolyte of film reinforcement by high ion conductivity by this manufacture approach. In order for this invention persons to maintain the mechanical strength excellent also in the time of an elevated temperature, and high ion

conductivity taking advantage of the property of a block-graft copolymer and to obtain a safe polyelectrolyte moreover If a bridge is constructed simultaneously and both polyalkylene oxide added to a self-bridge formation mold block-graft copolymer and this is made into the network structure of three dimensions, the knowledge of the effective thing will be carried out and this invention will be completed.

[0023] Hereafter, lessons is taken from this invention and it explains in more detail. The block-graft copolymer which becomes the origin of the bridge formation mold giant-molecule solid electrolyte of this invention The block chain A which consists of a repeat unit expressed with a general formula I as mentioned above It is the block-graft copolymer which consists of block chains C which consist of a repeat unit expressed with the block chain B which consists of a repeat unit expressed with a general formula II, and/or a general formula III. Especially, preferably, although it is the same on the above-mentioned patent No. 1842047, the thing currently indicated by JP,10-237143,A, and a basic target The block chain A of at least one sort of ten or more degrees of polymerization which will consist of repeat units expressed with a general formula I if the structure is shown here anew Consist of block chains B of at least one sort of 300 or more degrees of polymerization which consist of repeating units expressed with a general formula II. A with a degrees of polymerization of 310 or more whose percentage (degree-of-polymerization ratio) of the block chain A and the block chain B is 1:30-30:1 block-graft copolymer, Or the block chain A of at least one sort of ten or more degrees of polymerization which consist of repeat units expressed with a general formula I It is the with a degrees of polymerization of 210 or more whose percentage (degree-of-polymerization ratio) of the block chain A and the block chain C is 1:20-20:1 block-graft copolymer which consists of block chains C of at least one sort of 200 or more degrees of polymerization which consist of repeating units expressed with a general formula III.

[0024]

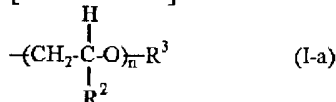
[Formula 9]



(For R¹, a hydrogen atom, a methyl group or an ethyl group, and R² are [an alkyl group, an aryl group an acyl group, a silyl radical or a cyano alkyl group, and n of a hydrogen atom or a methyl group, and R³] the integers of 1-100 here.) Moreover, the number average molecular weight of the graft chain expressed with following I-a is 45-4,400 among a formula.

[0025]

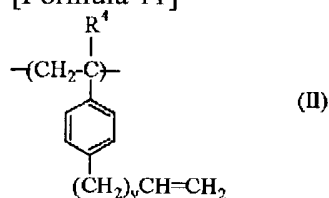
[Formula 10]



[0026] Here, as an alkyl group of R³, carbon numbers 1-10, especially the thing of 1-2 are desirable, and as an aryl group, carbon numbers 6-10, especially the thing of 6-8 are mentioned, and especially a phenyl group is desirable. As an acyl group, carbon numbers 1-9, especially the thing of 1-2 are mentioned, and a formyl group, an acetyl group, etc. are specifically illustrated. as a silyl radical, what is shown by -SiR³ (R -- mutual -- the carbon numbers 3-15 the same or of a different kind -- especially -- the monovalence hydrocarbon group of 3-6 -- it is an alkyl group preferably) is mentioned. As a cyano alkyl group, for example, carbon numbers 2-10, the cyano ethyl group which permuted a part of hydrogen atom of the alkyl group of 2-4 by the cyano group especially, a cyano propyl group, etc. are mentioned.

[0027]

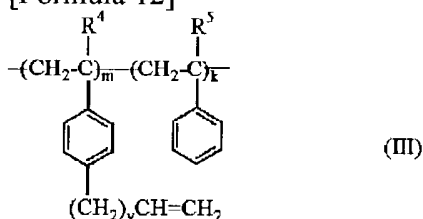
[Formula 11]



(A hydrogen atom, a methyl group or an ethyl group, and y of R⁴ are 2 or 3 here.)

[0028]

[Formula 12]



(A hydrogen atom, a methyl group or an ethyl group, and y of R⁴ and R⁵ are 2 or 3 here.) The grand total of k and m is 200 or more, and the percentage of k and m is 95:5-50:50. Moreover, the array method is random or alternation.

[0029] The block chain A with which this block-graft copolymer consists of the congener or the repeat unit of a different kind expressed with a general formula I The block chain C which consists of the congener or the repeat unit of a different kind expressed with the block chain B which consists of the congener or the repeat unit of a different kind expressed with a general formula II, and/or a general formula III For example, although it is AB, AC, BAB, BAB', and CAC, C'AC, BAC, BAB'AB and the thing which arbitration comes to arrange like C'ABAC desirable -- BAB -- BAB -- ' -- B'ABAB -- ' -- BAB'AB -- CAC -- CAC -- ' -- C'ACAC -- ' -- CAC'AC -- the array of BAB, BAB', CAC, CAC', etc. is mentioned still more preferably. In addition, in this example of an array, although B, B' and C, and C' is contained in the block chain B and the block chain C, respectively, R⁴ and R⁵ are different or it shows that it is a block chain which a degree of polymerization is different and is mutually different.

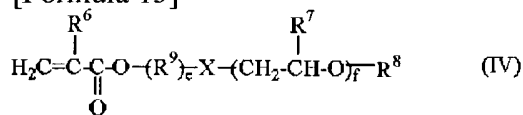
[0030] As for the percentage of both these block chains A and B, it is desirable that it is desirable that the polymerization degree of the block chain A of a polymer is [the polymerization degree of 300 or more and C of the polymerization degree of B] similarly 200 or more ten or more, and they are 1:20-20:1 in 1:30-30:1, and the block chains A and C as a polymerization-degree ratio. Moreover, as for the degree of polymerization of the block-graft copolymer obtained by copolymerizing, in the array of the or more 310 50000 or less and the block chains A and C, it is desirable in the array of the block chains A and B that it is [or more 210] 50000 or less.

[0031] The block chain A of a polymer may not show the micro phase separation structure where the ion conductivity domain whose polymerization degree it is the part which bears the function as a polyelectrolyte, and is the description of this polymer less than ten serves as a continuous phase. Moreover, for the part into which the block chain B holds a mechanical strength, as for a tangle between polymer molecules, less than 300 will be [polymerization degree] insufficient, and the mechanical strength of a film will fall. That is, it becomes difficult for the percentage of the block chains A and B to have too few graft components less than 1:30, and to hold the function as a polyelectrolyte, and if 30:1 is exceeded, the trunk component as a block chain will decrease, and there is a possibility that it may become impossible to maintain a mechanical strength. However, since a mechanical strength can maintain the block chain C with high T_g of a polymer also with an exceptionally low degree of polymerization compared with the block chain B, the degree of polymerization of 1:20-20:1, and the copolymer obtained by copolymerization-izing can be made [a degree of polymerization] or more into 210 for percentage (degree-of-polymerization ratio) with 200 or more and the block chain A here.

[0032] The bridge formation mold giant-molecule solid electrolyte of this invention adds the reactant polyalkylene oxide and the lithium system mineral salt which are expressed with the following general formula IV by said block-graft copolymer, and carries out crosslinking reaction of a block-graft copolymer and this reactant polyalkylene oxide.

[0033]

[Formula 13]

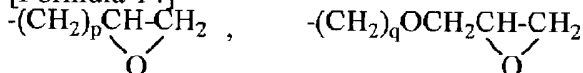


(As for a hydrogen atom or a methyl group, and R8, R6 and R7 are [H2C=CHCO-, H2 C=C(CH3) CO-, a vinyl group, an allyl group, epoxide, a with a carbon number of 25 or less alkyl group, a phenyl group or a permutation phenyl group, and R9] ethyleneoxide or tetramethylen oxide here.) Although both e and f are the integers of 0-25, it is not simultaneously set to 0, and when one side is 0, another side surely becomes one or more integers. X shows -PhC(CH3)2PhO- or single bond. In addition, Ph shows a phenylene group.

[0034] What is shown by the following formula is illustrated as epoxide of the above R8.

[0035]

[Formula 14]



(However, 1-25q of p are the integers of 1-25.)

Moreover, a tolyl group, a xylyl group, etc. are illustrated as a permutation phenyl group of R8.

[0036] As for the reactant polyalkylene oxide added to a block-graft copolymer, what the acrylate derivative of a polyalkylene glycol, a methacrylate derivative, a vinyl system derivative, etc. suit, and contains neither active hydrogen nor a halogen in the structure is desirable. Specifically Methoxy ethylene glycol monochrome (meta) acrylate, Methoxy polyethylene-glycol monochrome (meta) acrylate, octoxy polyethylene-glycol-block-polypropylene-glycol monochrome (meta) acrylate, RAUOKISHI polyethylene-glycol monochrome (meta) acrylate, steer ROKISHI polyethylene-glycol monochrome (meta) acrylate, Ant ROKISHI polyethylene-glycol monochrome (meta) acrylate, nonyl phenoxy polyethylene-glycol monochrome (meta) acrylate, Nonyl phenoxy polypropylene-glycol monochrome (meta) acrylate, Nonyl phenoxy poly (ethylene glycol-propylene glycol) monochrome (meta) acrylate, Ethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, polyethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, Propylene GURIKORUJI (meta) acrylate, polypropylene GURIKORUJI (meta) acrylate, Polyethylene-glycol-block-polypropylene-glycol-block-polyethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, Polytetramethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, Pori (ethylene glycol-tetramethylene glycol) di (meth)acrylate, Pori (propylene glycol-tetramethylene glycol) di(meth)acrylate, etc. are mentioned. Moreover, in addition to this, the ethyleneoxide denaturation bisphenol A di(meth)acrylate which combined the block chains e and f by bisphenol A, ethyleneoxide-propylene oxide denaturation bisphenol A di(meth)acrylate, propylene oxide-tetramethylen oxide denaturation bisphenol A di(meth) acrylate, ethyleneoxide-block-propylene oxide denaturation bisphenol A di(meth)acrylate, etc. are mentioned.

[0037] In this invention, it is fundamentally used combining 1 functionality polyalkylene oxide and 2 functionality polyalkylene oxide. Moreover, it is also effective for two or more kinds to be mixed and to use the polyalkylene oxide with the same number of functional groups. Furthermore, although not illustrated here, since crosslinking density will become high more if the polyalkylene oxide of three or more organic functions is used, it becomes an effective means to aim at improvement in film reinforcement even if it makes some ion conductivity into a sacrifice.

[0038] The addition of reactant polyalkylene oxide is 50 - 600 % of the weight preferably 5% of the weight or more to said block-graft copolymer, and the mixed ratios of 1 functionality polyalkylene oxide

and 2 functionality polyalkylene oxide are 5:95-95:5 as a weight ratio, and are 10:90-70:30 preferably. Moreover, the number of functional groups is equal and there is no limit especially in the mixed ratio of the reactant polyalkylene oxide from which a class differs.

[0039] The addition approach of reactant polyalkylene oxide has the various approaches of forming membranes by the cast method etc., after dissolving in a common solvent with the approach and the block-graft copolymer which adds for example, to a block-graft copolymer, and is mechanically kneaded under ordinary temperature or heating, but since this block-graft copolymer also has a high function as a macromolecule compatibilizer, the alkylene oxide added by various approaches gathers to a graft phase automatically, and forms micro phase-separation structure. Therefore, the addition approach is arbitrary and there is especially no limit.

[0040] The class of lithium system mineral added to said block-graft copolymer has at least one sort of good compounds chosen from LiClO_4 , LiBF_4 , LiPF_6 , LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 , and $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$. moreover, the total number of mols of the alkylene oxide unit of the reactant polyalkylene oxide which added the rate to add with the graft chain of a block-graft copolymer -- receiving -- 0.01-80-mol % -- it is preferably [0.02-15 mol% of] suitable, and the addition approach as well as polyalkylene oxide does not have a limit.

[0041] In this invention, the approach (heat bridge formation) of making it construct a bridge with heat, the method (UV irradiation) of irradiating ultraviolet rays and making them construct a bridge, and the method (electron beam irradiation) of irradiating an electron ray and making it construct a bridge are illustrated as the approach of carrying out crosslinking reaction of the reactant polyalkylene oxide added to the block-graft copolymer. Beforehand heat bridge formation 2 and 2'-azobis (isobutyronitrile), a benzoyl peroxide, It is the approach of adding as a thermal polymerization initiator and making organic peroxide, such as a peroxidation methyl ethyl ketone, heating between predetermined time above 85 degrees C after membrane formation. UV irradiation Beforehand 2 and 2-dimethoxy-2-phenyl aceto FEN, benzyl methyl ketal, It is the approach of adding and carrying out the UV irradiation of the photopolymerization initiators, such as a trimethylsilyl benzophenone, 2-methyl benzoin, 4-methoxybenzophenone, benzoin methyl ether, and anthraquinone, 3 minutes or more with the high-pressure mercury lamp of 500W after membrane formation. Moreover, electron beam irradiation is the approach of using electron-beam-irradiation equipment and irradiating the electron ray of the quantity of radiation of 5 - 100Mrad. after membrane formation. As mentioned above, a radical generating agent (polymerization initiator) is required of heat bridge formation and UV irradiation, but while the system of reaction becomes more complicated by using this, we are anxious also about having an adverse effect on transport of a lithium ion depending on the case. So, in this invention, energy level was high, the cross-linking method by the electron ray (radiation) which is easy to control upwards and does not need a radical generating agent was the optimal, for example, when trials various by the acceleration voltage of 200kV and 5 - 100Mrad. were performed using [Iwasaki Electric CB250/30/180L] as electron-beam-irradiation equipment, it was checked that it is the dramatically excellent bridge formation approach.

[0042] The self-bridge formation mold block-graft copolymer which is the component the giant-molecule solid electrolyte by this invention (1) The high trunk molecule of (2) mechanical strengths in which clear micro phase separation structure is shown forms the false structure of cross linkage. Since (4) graft components which raise material strength and from which (3) graft components form a continuous phase, and secure the path of a metal ion also with low-molecular comparatively have a function as a compatibilizer while achieving the duty of structure preserving, Since a volatile constituent does not exist in (5) systems which can hold the polyalkylene oxide of a large quantity to stability in the film, it excels in the thermal stability at the time of an elevated temperature, and has many properties that safety is high.

[0043] Therefore, if the solid polymer electrolyte of this invention is applied to the lithium polymer rechargeable battery which operates at the elevated temperatures for stationary energy storage etc. in the electric vehicle with which utilization will be expected from now on, or the night, while it is very effective in lightweight-izing of a cell, and thin-film-izing, a cell with very high safety can be made.

[0044] Moreover, even if it uses the bridge formation mold polyelectrolyte of this invention for various

solid-state electrochemistry components, such as a primary cell, a capacitor, electrochromic display, or a sensor, in addition to a rechargeable battery component, it is effective.

[0045]

[Example] Although an example is given to below and the operation gestalt of this invention is concretely explained to it, this invention is not limited to these. In addition, the block copolymer in an example connects each component by -b-, for example, it writes Pori [3 component block copolymer of polybutenyl styrene, Polly p-hydroxystyrene, and polybutenyl styrene] (butenyl styrene-b-p-hydroxystyrene-b-butenyl styrene), and -CO- and a graft chain connect and express with -g- the block chain which consists of random / a [mutual] copolymer of polybutenyl styrene and polystyrene.

[0046] The presentation of a graft chain etc. was shown in [example 1] reactivity polyalkylene oxide, the molecular structure of the block-graft copolymer used in the electron ray bridge formation I example 1 of the self-bridge formation mold block-graft copolymer film which added lithium system mineral salt, the percentage of each block chain, and a list below.

[0047] The sample No.B-1 (1) molecular structure of a block-graft copolymer: Pori [butenyl styrene-b-(p-hydroxystyrene-g-ethyleneoxide)-b-butenyl styrene]

(2) A block chain A(general formula I):R1= hydrogen atom, R2= hydrogen atom, R3= methyl group, and degree-of-polymerization =250(3) block chain B(general formula II):R4= hydrogen atom, y= 2, the array method of a degree-of-polymerization =500(4) block chain : BAB (triblock copolymer)

(5) Percentage of a block chain (polymerization-degree ratio) : B:A:B=500:250:500=2:1:2 (2B:A=4:1)

(6) Graft chain (general formula I-a) : after dissolving an R2= hydrogen atom, an R3= methyl group, n (degree of polymerization) = 15, 5.0g (sample No.B-1) of (number-average-molecular-weight Mn) =660 above-mentioned self-bridge formation mold block-graft copolymers, methoxy polyethylene-glycol-monomethacrylate (Mn=276) 2.0g, polyethylene-glycol diacrylate (Mn=214) 1.0g, and LiClO4 0.5g in dimethyl carbonate 60ml, it cast in the Teflon petri dish. After putting this sample at the bottom of an argon air current, and a room temperature for about 20 hours and removing a superfluous solvent, the film of 20 micrometers of thickness was obtained by carrying out stoving at 80 more degrees C for 2 hours. After irradiating the electron ray of the acceleration voltage of 200kV, and dosage 10Mrad. at this film, thermal analysis of the obtained sample was carried out by differential thermobalance DSC-20 (trade name by the SEIKO electronic industry company). Consequently, it is until it results in 250 degrees C after that, although 1% or less of weight loss in quantity considered to originate in dimethyl carbonate near 90 degree C was seen. It turned out that it is held in a graft phase at stability, without having constructed the bridge over the reactant polyalkylene oxide added to the block-graft copolymer thoroughly, and having not volatilized in the 100-250-degree C elevated temperature, therefore generating vapor pressure, since weight change was not observed.

[0048] When thermal analysis of the sample which irradiated the electron ray of the acceleration voltage of 200kV, dosage 1 - 3Mrad., and obtained it on the film in front of the electron beam irradiation produced by the same formula as [example 2] reactivity polyalkylene oxide and the electron ray bridge formation II example 1 of the self-bridge formation mold block-graft copolymer film which added lithium system mineral salt was carried out, rapid weight loss in quantity was observed from near 150 degree C. On the other hand, each sample which irradiated the dosage of 5 - 100Mrad. was stable to 250 degrees C, and the weight loss in quantity of those other than a solvent was not observed at all. So, in the example after this, it was possible to have constructed a bridge thoroughly in the added reactant polyalkylene oxide, and quantity-of-radiation 10Mrad. which does not generate vapor pressure in the elevated temperature which is 100-250 degrees C was made into the criteria dose.

[0049] The bridge formation mold solid polymer electrolyte film of 20 micrometers of thickness was obtained by irradiating the electron ray of the acceleration voltage of 200kV, and dosage 10Mrad., and carrying out the vacuum drying of the obtained sample to the film produced by the same formula as the [example 3] example 1 at 100 degrees C for 20 hours. Although the obtained film contained a lot of polyalkylene oxide, it was tough, and the storage modulus called for from dynamic viscoelasticity testing-machine RSA-II (trade name made from Reometric Inc.) showed 8.4×10^6 Pa or more (9.5×10^6 Pa and at least 80 degrees C) at 30 degrees C. Moreover, even if it compressed this electrolyte film by the

100kg/cm² load by 20 degrees C, the polyalkylene oxide contained inside did not exude at all.

[0050] This film was cut down to disc-like [with a diameter of 10mm], the electrode was formed across those both sides with the lithium metal plate, and ionic conductivity was computed by the complex impedance method using the alternating current impedance measuring device (multi-FURIKUENSHI LCRX meter 4192A, trade name made from YOKOGAWA Hewlett Packard) with a frequency of 5Hz - 5MHz. Consequently, the value of 0.7×10^{-3} S/cm was acquired at 80 degrees C.

[0051] The presentation of a graft chain etc. was shown in the molecular structure of the self-bridge formation mold block-graft copolymer (sample No.B-2-BT-2) used for the [examples 4-9] examples 4-9, and the percentage list of each block chain below. Moreover, after adding the reactant polyalkylene oxide and lithium system mineral from which a class differs in a following self-bridge formation mold block-graft copolymer, when the same assessment as an example 3 was performed using the bridge formation mold solid polymer electrolyte film which constructed the bridge by the exposure of an electron ray, the result as shown in a table 1 was obtained.

[0052] Sample No.B-2 (1) molecular structure: Pori [butenyl styrene-b-(p-hydroxystyrene-g-ethyleneoxide)-b-butenyl styrene]

(2) A block chain A(general formula I):R1= hydrogen atom, R2= hydrogen atom, R3= methyl group, and degree-of-polymerization =250(3) block chain B(general formula II):R4= hydrogen atom, y= 2, the array method of a degree-of-polymerization =500(4) block chain : BAB (triblock copolymer)

(5) Percentage of a block chain (polymerization-degree ratio) : B:A:B=500:250:500=2:1:2 (2B:A=4:1)

(6) Graft chain (general formula I-a) : an R2= hydrogen atom, an R3= methyl group, n= 23, (number-average-molecular-weight Mn) =1010 [0053] Sample No.BT-1 (1) molecular structure: Pori [(styrene-co-butenyl styrene)-b-(p-hydroxystyrene-g-ethyleneoxide)-b-(styrene-co-butenyl styrene)]

(2) A block chain A(general formula I):R1= hydrogen atom, an R2= hydrogen atom, an R3= methyl group, a degree-of-polymerization =250(3) block chain C(general formula III):R4= hydrogen atom, an R5= hydrogen atom, y= 2, m(degree of polymerization) = 100, the array method of a k(degree of polymerization) =400(4) block chain : CAC (triblock copolymer)

(5) Percentage of a block chain (polymerization-degree ratio) : C:A:C=(100+400):250:(100+400) =2:1:2 (2 C:A=4:1)

(6) Graft chain (general formula I-a) : an R2= hydrogen atom, an R3= methyl group, n= 9, (number-average-molecular-weight Mn) =400 [0054] Sample No.BT-2 (1) molecular structure: Pori [(styrene-co-butenyl styrene)-b-(p-hydroxystyrene-g-ethyleneoxide)-b-(styrene-co-butenyl styrene)]

(2) The array method of a block chain A(general formula I):R1= hydrogen atom, an R2= hydrogen atom, an R3= methyl group, a degree-of-polymerization =250(3) block chain C(general formula III):R4= hydrogen atom, an R5= hydrogen atom, y= 2, m(degree of polymerization) = 50, and a k (degree of polymerization) =450(4) block chain : CAC (triblock copolymer)

(5) Percentage of a block chain (polymerization-degree ratio) : C:A:C=(50+450):250:(50+450) =2:1:2 (2 C:A=4:1)

(6) Graft chain (general formula I-a) : an R2= hydrogen atom, an R3= methyl group, n= 14, (number-average-molecular-weight Mn) =620 [0055]

[A table 1]

	架橋型高分子固体電解質フィルムの組成						イオン 伝導度 (10 ⁻⁸ S/cm) 80℃	貯蔵 弾性率 (10 ⁶ Pa) 80℃
	ブロック・ラフト 共重合体		有機系無機塩		反応性基 アクリル基単位*			
	サンプル No.	使用量 (g)	種類	添加量 (g)	種類と 組成	添加量 (g)		
実施例4	B-1	10.0	LiClO ₄	1.3	A	4.0	2.6	7.0
					B	4.0		
実施例5	B-1	10.0	LiClO ₄	2.2	C	3.0	3.1	6.3
					D	6.0		
実施例6	B-2	10.0	LiCF ₃ SO ₃	2.8	E	2.0	3.0	6.4
					F	6.0		
実施例7	BT-1	5.0	LiPF ₆	1.0	G	0.5	1.3	8.1
					H	1.5		
					I	1.5		
実施例8	BT-1	4.0	LiBF ₄	0.5	J	0.2	1.9	8.7
					K	2.0		
実施例9	BT-2	10.0	LiAsF ₆	2.0	L	3.8	2.2	8.9
					M	1.0		

A: Methoxy polyethylene glycol monomethacrylate (Mn=276)

B: Polyethylene-glycol diacrylate (Mn=302)

C: Methoxy polyethylene-glycol monoacrylate (Mn=466)

D: Polypropylene-glycol dimethacrylate (Mn=386)

E: Methoxy polyethylene glycol monomethacrylate (Mn=496)

F: Ant ROKISHI polyethylene glycol monomethacrylate (Mn=214)

G: Octoxy polyethylene-glycol-polypropylene glycol monomethacrylate (Mn=898)

H: Polypropylene-glycol diacrylate (Mn=302)

I: Pori (ethylene glycol-tetramethylene glycol) JIMETA acrylate (Mn=600)

J: RAUOKISHI polyethylene-glycol monoacrylate (Mn=400)

K: Polypropylene-glycol diacrylate (Mn=518)

L: Methoxy polyethylene-glycol monoacrylate (Mn=482)

M: Ant ROKISHI polyethylene-glycol monoacrylate (Mn=380)

[0056] These results showed having high film reinforcement by high ion conductivity, without vapor pressure occurring also in the time of an elevated temperature 100 degrees C or more, although the bridge formation mold giant-molecule solid electrolyte manufactured by this invention contained a lot of polyalkylene oxide and lithium system mineral in the film.

[0057] According to the formation approach of the solid polymer electrolyte indicated by [example 1 of comparison] U.S. Pat. No. 5296318, the film-like solid electrolyte of 100 micrometers of thickness was produced. After the approach carried out dissolution mixing of VdF/HFP copolymer [Atochem Kyner FLEX 2801 (trade name)] 5.0g, methoxy polyethylene-glycol-monomethacrylate (Mn=273) 2.0g, polyethylene-glycol diacrylate (Mn=214) 1.0g, and the LiClO₄ 0.5g at the 50ml tetrahydrofuran, it was cast in the Teflon petri dish. After putting this sample at the bottom of an argon air current, and a room temperature for about 20 hours and removing a superfluous solvent, stoving was carried out at 80 more degrees C for 2 hours. However, Atochem Kyner FLEX Since 2801 and polyalkylene oxide did not compatibility-ize at all, macroscopic phase separation occurred and only the half-solid-like film which is not solidified thoroughly was able to be obtained.

[0058] The film with heterogeneous macroscopic phase separation having produced the half-solid-like film produced in the example 1 of the [example 2 of comparison] comparison, when the electron ray of the acceleration voltage of 200kV and dosage 10Mrad. was irradiated was obtained. Moreover, at the electron ray dosage more than 50Mrad(s), it is Atochem. Kyner FLEX The decomposition reaction of 2801 advanced and fluorine gas occurred.

[0059]

[Effect of the Invention] According to this invention, the bridge formation mold solid polymer electrolyte suitably used as a large-sized rechargeable battery with good the outstanding film reinforcement and high ion conductivity and shaping to a film, and workability etc. is obtained.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

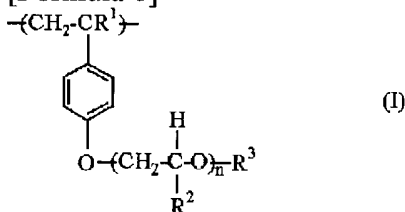
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

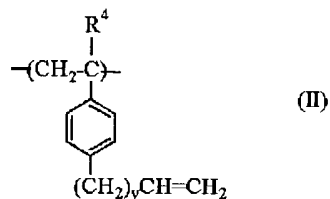
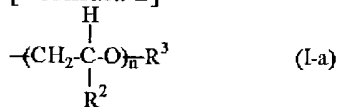
[Claim 1] The manufacture approach of a bridge-formation mold solid polymer electrolyte of carrying out adding the reactant polyalkylene oxide and the lithium system mineral salt which are expressed with a general formula IV, and carrying out the crosslinking reaction of the above-mentioned self-bridge-formation mold block-graft copolymer and the above-mentioned reactant polyalkylene oxide to the self-bridge-formation mold block-graft copolymer which consists of block chains C which consist of a repeat unit expressed with the block chain B which consists of a repeat unit expressed with the block chain A which consists of a repeat unit expressed with a general formula I, a general formula II, and/or a general formula III as the description.

[Formula 1]



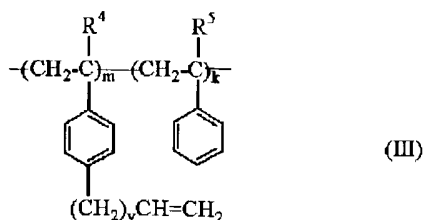
(For R¹, a hydrogen atom, a methyl group or an ethyl group, and R² are [an alkyl group, an aryl group an acyl group, a silyl radical or a cyano alkyl group, and n of a hydrogen atom or a methyl group, and R³] the integers of 1-100 here.) Moreover, the number average molecular weight of the graft chain expressed with account I-a of formula Nakashita is 45-4,400.

[Formula 2]



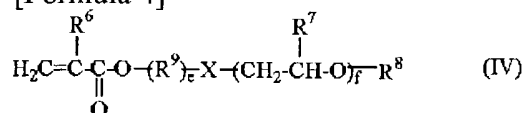
(A hydrogen atom, a methyl group or an ethyl group, and y of R⁴ are 2 or 3 here.)

[Formula 3]



(A hydrogen atom, a methyl group or an ethyl group, and y of R⁴ and R⁵ are 2 or 3 here.) The grand total of k and m is 200 or more, and the percentage of k and m is 95:5-50:50. Moreover, the array method is random or alternation.

[Formula 4]



(As for a hydrogen atom or a methyl group, and R⁸, R⁶ and R⁷ are [H₂C=CHCO-, H₂C=C(CH₃)CO-, a vinyl group, an allyl group, epoxide, a with a carbon number of 25 or less alkyl group, a phenyl group or a permutation phenyl group, and R⁹] ethyleneoxide or tetramethylen oxide here.) Although both e and f are the integers of 0-25, it is not simultaneously set to 0, and when one side is 0, another side surely becomes one or more integers. X shows -PhC(CH₃)₂PhO- or single bond. In addition, Ph shows a phenylene group.

[Claim 2] The block chain A of at least one sort of ten or more degrees of polymerization which consist of repeat units expressed with a general formula I in claim 1 Consist of block chains B of at least one sort of 300 or more degrees of polymerization which consist of repeating units expressed with a general formula II. To a with a degrees of polymerization of 310 or more whose percentage (degree-of-polymerization ratio) of the block chain A and the block chain B is 1:30-30:1 self-bridge formation mold block-graft copolymer The manufacture approach of the bridge formation mold solid polymer electrolyte characterized by adding the reactant polyalkylene oxide and the lithium system mineral salt which are expressed with a general formula IV, and carrying out crosslinking reaction of the above-mentioned self-bridge formation mold block-graft copolymer and the above-mentioned reactant polyalkylene oxide.

[Claim 3] The block chain A of at least one sort of ten or more degrees of polymerization which consist of repeat units expressed with a general formula I in claim 1 Consist of block chains C of at least one sort of 200 or more degrees of polymerization which consist of repeating units expressed with a general formula III. To a with a degrees of polymerization of 210 or more whose percentage (degree-of-polymerization ratio) of the block chain A and the block chain C is 1:20-20:1 self-bridge formation mold block-graft copolymer The manufacture approach of the bridge formation mold solid polymer electrolyte characterized by adding the reactant polyalkylene oxide and the lithium system mineral salt which are expressed with a general formula IV, and carrying out crosslinking reaction of the above-mentioned self-bridge formation mold block-graft copolymer and the above-mentioned reactant polyalkylene oxide.

[Claim 4] The manufacture approach of claim 1 characterized by carrying out crosslinking reaction by irradiating an electron ray thru/or the bridge formation mold solid polymer electrolyte of three given in any 1 term.

[Claim 5] The manufacture approach of claim 1 which used together 1 functionality polyalkylene oxide and 2 functionality polyalkylene oxide as reactant polyalkylene oxide expressed with a general formula IV thru/or the bridge formation mold solid polymer electrolyte of four given in any 1 term.

[Translation done.]